

PC-9086
ISKで挙げられた
文獻 計31件

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年7月17日 (17.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/057933 A1

- (51) 国際特許分類: C22C 19/05
(72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP03/00075
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 普原 克生 (SUGAHARA,Katsuo) [JP/JP]; 〒364-0023 埼玉県 北本市下石戸下476 三菱マテリアル株式会社 非鉄材料技術研究所内 Saitama (JP).
(22) 国際出願日: 2003年1月8日 (08.01.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2002-1217 2002年1月8日 (08.01.2002) JP
特願2002-1218 2002年1月8日 (08.01.2002) JP
特願2002-232838 2002年8月9日 (09.08.2002) JP
特願2002-232847 2002年8月9日 (09.08.2002) JP
(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三菱マテリアル株式会社 (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-8117 東京都 千代田区 大手町一丁目5番1号 Tokyo (JP).
(74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA,Masatake et al.); 〒169-8925 東京都 新宿区 高田馬場三丁目23番3号 ORビル Tokyo (JP).
(81) 指定国(国内): CN, DE, US.

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: NICKEL-BASED ALLOY WITH EXCELLENT CORROSION RESISTANCE IN INORGANIC-ACID-CONTAINING SUPERCRITICAL WATER ENVIRONMENT

(54) 発明の名称: 無機酸含有超臨界水環境に対する耐食性に優れたNi基合金

(57) Abstract: A nickel-based alloy which has a composition comprising 43 to 50%, excluding 43%, chromium, 0.1 to 2% molybdenum, 0.001 to 0.05% magnesium, 0.001 to 0.04% nitrogen, 0.05 to 0.5% manganese, at least one optional ingredient selected between 0.05 to 1.0% iron and 0.01 to 0.1% silicon, and nickel and unavoidable impurities as the remainder, wherein the amount of carbon contained as an unavoidable impurity has been regulated to 0.05% or smaller. It has excellent corrosion resistance in supercritical water containing an inorganic acid. Also provided is a member for supercritical-water process reactor which comprises the nickel-based alloy.

(57) 要約:

C r : 4 3 超 ~ 5 0 % , M o : 0 . 1 ~ 2 % , M g : 0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 5 % , N : 0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 4 % , M n : 0 . 0 5 ~ 0 . 5 % , さらに必要に応じて、 F e : 0 . 0 5 ~ 1 . 0 % および S i : 0 . 0 1 ~ 0 . 1 % の内の1種または2種を含有し、残部が N i および不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれる C 量を 0 . 0 5 % 以下に調整した組成を有する無機酸を含む超臨界水に対して優れた耐食性を有する N i 基合金およびこの N i 基合金からなる超臨界水プロセス反応装置用部材。

WO 03/057933 A1

明細書

無機酸含有超臨界水環境に対する耐食性に優れたNi基合金

技術分野

この発明は、例えば、(i) VXガス、GB(サリン)ガス、マスタードガスなど化学兵器などに用いられた有機系有害物質を分解・酸化することによって生じる塩酸、硫酸、燐酸、フッ酸などの無機酸を含む超臨界水、又は(ii)産業廃棄物として処分が困難なPCBやダイオキシン等の有機系有害物質を分解・酸化することによって生じる塩酸などの無機酸を含む超臨界水に対して優れた耐食性を有するNi基合金およびこのNi基合金からなる超臨界水プロセス反応装置用部材に関するものである。

また、この発明は、無機酸含有超臨界水環境下において優れた耐応力腐食割れ性を有するNi基合金およびこのNi基合金からなる超臨界水プロセス反応装置用部材に関するものであり、特に、(i) VXガス、GB(サリン)ガス、マスタードガスなど化学兵器などに用いられた有機系有害物質を分解・酸化することによって生じる硫酸、燐酸、フッ酸などの塩素を含まない無機酸を含む超臨界水環境下での、又は(ii)産業廃棄物として処分が困難なPCBやダイオキシン等の有機系有害物質を分解・酸化することによって生じる塩酸などの塩素含有無機酸を含む超臨界水環境下での優れた耐応力腐食割れ性を有するNi基合金およびこのNi基合金からなる超臨界水プロセス反応装置用部材に関するものである。

背景技術

臨界点を越える温度／圧力下にある水（具体的には374°C／22.1 MPaを越える温度／圧力下にある水）を超臨界水と呼んでおり、超臨界水は多様な物質を溶解する特性があり、この超臨界状態の水は非凝縮性の高密度ガス状態となり、常温では極めて溶解度が小さい無極性あるいは弱極性の物質（炭化水素化合物や気体）でも完全に溶解し、さらに酸素を加えることで、溶解した物質を酸化・分解させることができると言われている。

化学兵器等に使用される有機系有害物質も例外ではなく、超臨界水に完全に溶解し、さらに加えられた溶存酸素とこれら化学兵器等に使用される有機系有害物質を超臨界水中で反応させることにより、二酸化炭素、水のほかに硫酸、磷酸などの無害物質に酸化分解させることができる。例えば、VXガスが酸化分解されると硫酸とリン酸が生成し、GBガスが酸化分解されるとフッ酸や磷酸が生成する。そのため、近年、米国では、VXガス、GB（サリン）ガス、マスタードガスなどを使用した化学兵器を廃棄するのに、超臨界水を使用して、これら難分解性のVXガス、GB（サリン）ガス、マスタードガスなどの有機系有害物質を分解・酸化して無害化する試みがなされている。この超臨界水によるVXガス、GB（サリン）ガス、マスタードガスなどの有機系有害物質を分解・酸化して無害化する方法が確立されると、従来の焼却による処理方法と比べて、超臨界水および酸化剤は環境への悪影響がなく、超臨界水は高い反応性を持つところからVXガス、GB（サリン）ガス、マスタードガスなどの有機系有害物質を短時間で分解・酸化して無害化することができ、さらに閉鎖系内で分解処理が可能なために排出物による環境汚染の恐れがなくなる。

また、産業廃棄物として処分が困難なPCBやダイオキシン等の有機系有害物質も例外ではなく、これら有機系有害物質を超臨界水に完全に溶解させ、さらに酸素を加えて有機系有害物質を超臨界水中で反応させることにより二酸化炭素、水のほかに塩酸などの無害物質に酸化分解させることができる。このプロセスは、従来の焼却による処分方法と比べて、閉鎖系内で処理が可能なために排出物による環境汚染の恐れがなくなる。

かかる超臨界水を反応溶媒として利用してVXガス、GB（サリン）ガス及びマスタードガスなどの有機系有害物質を分解・酸化して無害化するには、高温・高圧（400～650℃、22.1～80MPa）の超臨界水中において酸化分解後に生成された硫酸や磷酸など無機酸と高濃度の酸素が共存する環境となるところから、有機系有害物質を無害化する装置におけるプロセス反応装置、特にプロセス反応容器の材料にはこうした無機酸含有超臨界水に対する耐食性が必要となる。

また、かかる超臨界水を反応溶媒として利用してPCBやダイオキシン等の有

機系有害物質を分解・酸化して無害化すると、高温・高圧（400～650℃、22.1～80 MPa）の超臨界水中において分解・酸化後に生成される塩酸などの塩素を含む無機酸と高濃度の酸素が共存する環境が生成されることとなるところから、有機系有害物質を無害化する装置におけるプロセス反応容器の材料にはこうした無機酸含有超臨界水に対する耐食性が必要となる。

そのため、超臨界水を使用したプロセス反応装置に使用される金属材料には、高耐食性で知られるNi基耐食合金が候補にあげられている。例えば、インコネル（商品名）625（ASTM UNS N06625で規定されており、その成分組成は、例えば、質量%でCr: 21.0%、Mo: 8.4%、Nb+Ta: 3.6%、Fe: 3.8%、Co: 0.6%、Ti: 0.2%、Mn: 0.2%を含有し、残部: Ni+不可避不純物からなる）やハステロイ（商品名）C-276（ASTM UNS N10276で規定されており、その成分組成は、例えば、Cr: 15.5%、Mo: 16.1%、W: 3.7%、Fe: 5.7%、Co: 0.5%、Mn: 0.5%を含有し、残部: Ni+不可避不純物からなる）などのNi基耐食合金が使用されている。最近では、Cr含有量のさらに高いNi基合金が無機酸含有超臨界水に対して一層耐食性が優れているという報告もあり、MCアロイ（商品名）（成分組成は、Cr: 44.1%、Mo: 1.0%、Mn: 0.2%、Fe: 0.1%、残部: Ni及び不可避不純物からなる）や、ハステロイ（商品名）G-30（ASTM UNS N06030で規定されており、その成分組成は、例えば、Cr: 28.7%、Mo: 5.0%、Mn: 1.1%、Fe: 14.6%、Cu: 1.8%、W: 2.6、Co: 1.87%を含有し、残部: Ni及び不可避不純物からなる）といったNi-High Cr型合金が反応装置の素材として注目されている。

しかし、従来Ni基耐食合金のうちインコネル625やハステロイC-276は、硫酸、磷酸、フッ酸等の酸を含む超臨界水に対する耐食性が不十分であるため、有機系有害物質を無害化する装置におけるプロセス反応装置、特にプロセス反応容器の素材に使用しても長期間操業が困難であった。また、MCアロイは、操業初期の硫酸、磷酸、フッ酸等の酸を含む超臨界水に対する耐食性が十分であっても、相安定性が不十分であるために、使用温度において相変態が進行し、耐食性

が劣化してしまうことから反応装置に使用しても長期操業が困難であった。

また、従来Ni基耐食合金のうちインコネル625やハステロイC-276は、塩酸を含む超臨界水に接触すると孔食が発生して耐食性が不十分であるため、有機系有害物質を無害化する装置におけるプロセス反応容器材に使用しても長期間操業が困難であった。また、MCアロイは、操業初期の塩酸を含む超臨界水に対する耐食性が十分であっても、相安定性が不十分であるために、使用温度において相変態が進行し、耐食性が劣化してしまうことから反応容器に使用しても長期操業が困難であった。

また、インコネル（商標）625、ハステロイ（商標）C-276やハステロイ（商標）G-30等は、板または管に成形して加工素材を作製し、この加工素材にさらに圧延または曲げなどの成形加工を施してプロセス反応装置の反応容器または配管に仕上げられる。このようにして仕上げられた反応容器または配管は成形加工により作製されるために内部応力および内部歪の残留は避けられない。ところが、従来のNi基耐食合金のうちインコネル625やハステロイC-276は、硫酸、燐酸、フッ酸等の塩素を含まない無機酸を含む超臨界水に接触させると応力腐食割れが発生し、そのためにこの従来のNi基耐食合金のうちインコネル625やハステロイC-276を有機系有害物質を無害化する装置における反応容器および配管の素材として使用すると長期間操業が困難であった。また、ハステロイ（商品名）G-30は、操業初期の硫酸、燐酸、フッ酸等の酸を含む超臨界水下での耐応力腐食割れ性は十分であっても、相安定性が不十分のために、使用温度（400～650℃）において相変態が徐々に進行し、この相変態が進行した状態で高温・高圧の超臨界水中環境下のような応力場が発生すると応力腐食割れが発生し、長期間使用するプロセス反応装置の素材としては適当ではない。

また、従来のNi基耐食合金のうちインコネル625やハステロイC-276は、内部応力・内部歪みが残留した状態で塩酸などを含む超臨界水に接触させると応力腐食割れが発生し、そのために有機系有害物質を無害化するプロセス反応装置における容器および配管などに使用して長期間操業することは困難であった。ハステロイ（商品名）G-30は、塩酸を含む超臨界水に対する応力腐食割れ発生

は操業初期には見られないが、相安定性が不十分であるために、使用温度（400～650℃）において相変態が徐々に進行してしまい、この状態で高温・高圧の超臨界水中環境下のような応力場が発生すると応力腐食割れが発生することから長期間操業するプロセス反応装置の素材として適当ではない。

発明の開示

そこで、本発明者らは、一層の長期操業を可能にするため、かかる無機酸含有超臨界水環境において十分な耐食性を示しあつ400～650℃での相安定性に優れたNi基合金を得るべく鋭意研究を行った。その結果、質量%（以下、%は質量%を示す）でCr：4.3超～5.0%含有するNi基合金にMo：0.1～2%と、Mg：0.001～0.05%と、N：0.001～0.04%と、Mn：0.05～0.5%を含有し、さらに、必要に応じてFe：0.05～1.0%およびSi：0.01～0.1%を1種または2種を含有し、残りがNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物としてのCを0.05%以下に調整した組成を有するNi基合金は、無機酸含有超臨界水環境における耐食性に優れかつ相安定性に優れているところから、このNi基合金を超臨界水を使用した有機系有害物質を無害化する装置におけるプロセス反応装置の素材に使用すると一層の長期操業が可能となる、という知見を得たのである。

この発明の態様Aは、かかる知見に基づいてなされたものであって、

(A 1) Cr：4.3超～5.0%、Mo：0.1～2%、Mg：0.001～0.05%、N：0.001～0.04%、Mn：0.05～0.5%を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有する無機酸含有超臨界水環境に対する耐食性に優れたNi基合金、

(A 2) Cr：4.3超～5.0%、Mo：0.1～2%、Mg：0.001～0.05%、N：0.001～0.04%、Mn：0.05～0.5%を含有し、さらに、Fe：0.05～1.0%およびSi：0.01～0.1%の内の1種または2種を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有する無機酸含有超臨界水環

境に対する耐食性に優れたNi基合金、並びに

(A 3) 前記(A 1)または(A 2)記載の組成を有するNi基合金からなる超臨界水プロセス反応装置用部材、に特徴を有するものである。

次に、この発明の態様AのNi基合金(合金A)の合金組成における各元素の限定理由について詳述する。

C r :

硫酸が混入する超臨界水環境では、Crが前記合金Aの耐食性に有効である。その場合、43%を越えて含有することが必要であるが、50%を超えて含有すると加工が困難となる。従って、この発明のNi基合金に含まれるCrは43超～50%に定められる。一層好ましくは、43.1～47%である。

M o :

Moは、特に磷酸を含む超臨界水環境での前記合金Aの耐食性を向上させる効果がある。その場合、0.1%以上含有することで効果を示すが、2%を超えて含有すると相安定性が劣化する。従って、この発明のNi基合金に含まれるMoは0.1～2%に定められる。一層好ましくは0.1%超～0.5%未満である。

N、MnおよびMg:

N、MnおよびMgを共存させることにより、前記合金Aの相安定性を向上させることができ。すなわち、N、MnおよびMgは母相であるNi-fcc相を安定化させ、第2層を析出しにくくする効果がある。しかし、Nの含有量は0.001%未満では相安定化の効果はなく、一方、0.04%を超えて含有すると窒化物を形成し無機酸含有超臨界水環境における耐食性が劣化する。そこで、Nの含有量は0.001～0.04%（一層好ましくは、0.005～0.03%と定められる。同様に、Mnの含有量が0.05%未満では相安定化の効果はなく、一方、0.5%を超えて含有すると無機酸含有超臨界水環境における耐食性が劣化する。そこで、Mnの含有量は0.05～0.5%（一層好ましくは、0.06～0.1%）と定められる。また、同様に、Mgの含有量が0.001%未満では相安定化の効果はなく、一方、0.05%を超えて含有すると無機酸含有超臨界水環境における耐食性が劣化する。そこで、Mgの含有量は0.001～0.05%（一層好ましくは、0.002～0.04%）と定められる。

F e および S i :

F e および S i は前記合金Aの強度を向上させる効果があるので必要に応じて添加する。F e は0. 05%以上の含有量で効果を示すものの、1%を超える含有量では無機酸含有超臨界水環境における耐食性が劣化するので好ましくない。したがって、F e の含有量は0. 05%~1%（一層好ましくは、0. 1~0. 5%）と定められる。

同様にS i は0. 01%以上の含有量で効果を示すものの、0. 1%を超える含有量では無機酸含有超臨界水環境における耐食性が劣化するので好ましくない。したがって、S i の含有量は0. 01%~0. 1%（一層好ましくは、0. 02~0. 08%）と定められる。

C :

Cは不可避不純物として合金Aに含まれるが、Cが大量に含まれると結晶粒界近傍でCrと炭化物を形成し、耐食性を劣化させる。そのため、Cの含有量は少ないほど好ましく、不可避不純物に含まれるCの含有量の上限は0. 05%と定められる。

また、本発明者らは、一層の長期操業を可能にするため、上記のような無機酸含有超臨界水環境において十分な耐食性を示しかつ400~650°Cでの相安定性に優れたNi基合金を得るべく鋭意研究を行った。その結果、本発明者は、質量%（以下、%は質量%を示す）でCr: 29~42%未満含有するNi基合金にTa: 1超~3%と、Mg: 0. 001~0. 05%と、N: 0. 001~0. 04%と、Mn: 0. 05~0. 5%を含有せしめ、さらに、必要に応じてMo: 0. 1~2%、Fe: 0. 05~1. 0%およびSi: 0. 01~0. 1%を1種または2種以上を含有し、残りがNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物としてのCを0. 05%以下に調整した組成を有するNi基合金は、無機酸含有超臨界水環境における耐食性に優れかつ相安定性に優れているところから、このNi基合金を超臨界水を使用した有機系有害物質を無害化する装置におけるプロセス反応装置の素材に使用すると一層の長期操業が可能となる、という知見を得た。

この発明の態様Bは、かかる知見に基づいてなされたものであって、

(B 1) Cr : 29~42%未満、Ta : 1超~3%、Mg : 0.001~0.05%、N : 0.001~0.04%、Mn : 0.05~0.5%を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有する無機酸含有超臨界水環境に対する耐食性に優れたNi基合金、

(B 2) Cr : 29~42%未満、Ta : 1超~3%、Mg : 0.001~0.05%、N : 0.001~0.04%、Mn : 0.05~0.5%、C : 0.05%以下を含有し、さらにMo : 0.1~2%を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有する無機酸含有超臨界水環境に対する耐食性に優れたNi基合金、

(B 3) Cr : 29~42%未満、Ta : 1超~3%、Mg : 0.001~0.05%、N : 0.001~0.04%、Mn : 0.05~0.5%を含有し、さらにFe : 0.05~1.0%およびSi : 0.01~0.1%の内の1種または2種を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有する無機酸含有超臨界水環境に対する耐食性に優れたNi基合金、

(B 4) Cr : 29~42%未満、Ta : 1超~3%、Mg : 0.001~0.05%、N : 0.001~0.04%、Mn : 0.05~0.5%を含有し、さらにMo : 0.1~2%を含有し、さらにFe : 0.05~1.0%およびSi : 0.01~0.1%の内の1種または2種を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有する無機酸含有超臨界水環境に対する耐食性に優れたNi基合金、

(B 5) 前記(B 1)、(B 2)、(B 3)または(B 4)記載の組成を有するNi基合金からなる超臨界水プロセス反応装置用部材、に特徴を有するものである。

次に、この発明の態様BのNi基合金Bの合金組成における各元素の限定理由について詳述する。

Cr、Ta :

塩酸が混入する超臨界水環境では、前記Ni基合金BがCrとTaを同時に含有することにより耐食性が著しく向上する。その場合、Crを29%以上含有することが必要である。しかし42%以上含有するとTaとの組合せにおいて相安定性が劣化し、耐食性が低下することとなるのでCr含有量は29~42%未満に定められる。一層好ましくは、30~38%未満である。

同様に前記Ni基合金Bは、Taを1%を越えて含有することが必要であるが、3%を超えて含有するとCrとの組合せにおいて相安定性が劣化し、耐食性が低下するので好ましくない。したがって、Taの含有量は1超~3%（一層好ましくは1.1~2.5%）に定められる。

NおよびMn：

NおよびMnを共存させることにより、前記Ni基合金Bの相安定性を向上させることができる。すなわち、NおよびMnは母相であるNi-fcc相を安定化させ、第2層を析出しにくくする効果がある。しかし、Nの含有量は0.001%未満では相安定化の効果はなく、一方、0.04%を超えて含有すると窒化物を形成し無機酸含有超臨界水環境における耐食性が劣化する。そこで、Nの含有量は0.001~0.04%（一層好ましくは、0.005~0.03%）と定められる。同様に、Mnの含有量は0.05%未満では相安定化の効果はなく、一方、0.5%を超えると無機酸含有超臨界水環境における耐食性が劣化する。そこで、Mnの含有量は0.05~0.5%（一層好ましくは、0.06%~0.1%）と定められる。

Mg：

Mgも前記Ni基合金Bの相安定性を向上させる成分であるが、その含有量が0.001%未満では相安定化の効果はなく、一方、0.05%を超えて含有すると無機酸含有超臨界水環境における耐食性が劣化する。そこで、Mgの含有量は0.001~0.05%（一層好ましくは、0.002%~0.04%）と定められる。

Mo：

Moは、特に塩酸を含む超臨界水環境での前記Ni基合金Bの耐食性を一層向上させる効果があるので必要に応じて添加する。その場合、0.1%以上含有す

ることで効果を示すが、2%を超えて含有すると相安定性が劣化する。従って、この態様BのNi基合金に含まれるMoは0.1~2%に定められる。一層好ましくは0.1%超~0.5%未満である。

F e および S i :

F e および S i は前記Ni基合金Bの強度を向上させる効果があるので必要に応じて添加する。F e は0.05%以上の含有量で効果を示すものの、1%を超える含有量では無機酸含有超臨界水環境における耐食性が劣化するので好ましくない。したがって、F e の含有量は0.05%~1%（一層好ましくは、0.1~0.5%）と定められる。

同様にS i は0.01%以上の含有量で効果を示すものの、0.1%を超える含有量では無機酸含有超臨界水環境における耐食性が劣化するので好ましくない。したがって、S i の含有量は0.01%~0.1%（一層好ましくは、0.02~0.1%）と定められる。

C :

Cは前記Ni基合金B不可避不純物として含まれるが、Cが大量に含まれると結晶粒界近傍でCrと炭化物を形成し、耐食性を劣化させる。そのため、Cの含有量は少ないほど好ましい。従って、不可避不純物に含まれるCの含有量の上限は0.05%と定められる。

また、本発明者らは、無機酸含有超臨界水環境下でも応力腐食割れが発生することなく、さらに使用温度（400~650°C）で長時間保持しても相安定性が優れるために相変態の進行が抑制されて無機酸含有超臨界水環境下において十分な耐応力腐食割れ性を示すNi基合金を開発し、このNi基合金を使用して無機酸含有超臨界水環境下でも長期間操業することができる超臨界水プロセス反応装置用部材を得るべく銳意研究を行った。その結果、

(Ca) 質量%（以下、%は質量%を示す）で、Cr:3.6超~4.2%未満、W:0.01超~0.5%未満、Mg:0.001~0.05%、N:0.001~0.04%、Mn:0.05~0.5%を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組

成を有するNi基合金は、無機酸含有超臨界水環境、特に硫酸、磷酸、フッ酸などの塩素を含まない無機酸を含有する超臨界水環境下において耐応力腐食割れ性に優れ、かつ相安定性に優れているところから使用温度（400～650℃）に長時間保持しても相変態の進行が抑制されて応力腐食割れがなく、このNi基合金を超臨界水を使用した有機系有害物質を無害化する装置における反応装置の素材に使用すると一層の長期操業が可能となる。

(C b) 前記(C a)記載の組成を有するNi基合金に、上記残部の一部に替えて、さらにNb:1.0超～6%を添加すると耐応力腐食割れ性が一層向上する。

(C c) 前記(C a)記載の組成を有するNi基合金に、上記残部の一部に替えて、さらにMo:0.01～0.5%未満、Hf:0.01～0.1%の1種または2種を添加すると、耐応力腐食割れ性が一層向上する。

(C d) 前記(C a)記載の組成を有するNi基合金に、上記残部の一部に替えて、さらにFe:0.1～10%、Si:0.01～0.1%の1種または2種を添加すると、強度が一層向上する、などの研究結果が得られたのである。

この発明の態様Cは、かかる研究結果に基づいてなされたものであって、

(C 1) Cr:3.6超～4.2%未満、W:0.01超～0.5%未満、Mg:0.001～0.05%、N:0.001～0.04%、Mn:0.05～0.5%を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有する無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に優れたNi基合金、

(C 2) Cr:3.6超～4.2%未満、W:0.01超～0.5%未満、Mg:0.001～0.05%、N:0.001～0.04%、Mn:0.05～0.5%を含有し、さらに、Nb:1.0超～6%を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有する無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に優れたNi基合金、

(C 3) Cr:3.6超～4.2%未満、W:0.01超～0.5%未満、Mg:0.001～0.05%、N:0.001～0.04%、Mn:0.05～0.

5 %を含有し、さらに、Mo : 0. 01～0. 5 %未満およびHf : 0. 01～0. 1 %の内の1種または2種を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05 %以下に調整した組成を有する無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に優れたNi基合金、

(C4) Cr : 3.6超～4.2 %未満、W : 0. 01超～0. 5 %未満、Mg : 0. 001～0. 05 %、N : 0. 001～0. 04 %、Mn : 0. 05～0. 5 %を含有し、さらにFe : 0. 1～1.0 %およびSi : 0. 01～0. 1 %の内の1種または2種を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05 %以下に調整した組成を有する無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に優れたNi基合金、

(C5) Cr : 3.6超～4.2 %未満、W : 0. 01超～0. 5 %未満、Mg : 0. 001～0. 05 %、N : 0. 001～0. 04 %、Mn : 0. 05～0. 5 %を含有し、さらにNb : 1. 0超～6 %を含有し、さらにMo : 0. 01～0. 5 %未満およびHf : 0. 01～0. 1 %の内の1種または2種を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0. 05 %以下に調整した組成を有する無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に優れたNi基合金、

(C6) Cr : 3.6超～4.2 %未満、W : 0. 01超～0. 5 %未満、Mg : 0. 001～0. 05 %、N : 0. 001～0. 04 %、Mn : 0. 05～0. 5 %を含有し、さらにNb : 1. 0超～6 %を含有し、さらにFe : 0. 1～1.0 %およびSi : 0. 01～0. 1 %の内の1種または2種を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05 %以下に調整した組成を有する無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に優れたNi基合金、

(C7) Cr : 3.6超～4.2 %未満、W : 0. 01超～0. 5 %未満、Mg : 0. 001～0. 05 %、N : 0. 001～0. 04 %、Mn : 0. 05～0. 5 %を含有し、さらにMo : 0. 01～0. 5 %未満およびHf : 0. 01～0. 1 %の内の1種または2種を含有し、さらにFe : 0. 1～1.0 %およびSi : 0. 01～0. 1 %の内の1種または2種を含有し、残部がNiおよび不可避不

純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有する無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に優れたNi基合金、

(C8) Cr : 3.6超~4.2%未満、W : 0.01超~0.5%未満、Mg : 0.001~0.05%、N : 0.001~0.04%、Mn : 0.05~0.5%を含有し、さらにNb : 1.0超~6%を含有し、さらにMo : 0.01~0.5%未満およびHf : 0.01~0.1%の内の1種または2種を含有し、さらにFe : 0.1~1.0%およびSi : 0.01~0.1%の内の1種または2種を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有する無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に優れたNi基合金、

(C9) 前記(C1)、(C2)、(C3)、(C4)、(C5)、(C6)、(C7)または(C8)記載の組成を有するNi基合金からなる超臨界水プロセス反応装置用部材、に特徴を有するものである。

次に、この発明の態様CのNi基合金の合金組成における各元素の限定理由について詳述する。

Cr、W :

前記Ni基合金が、Crを3.6%を越え、かつWを0.01%を越えて含有することにより、硫酸、磷酸、フッ酸などの塩素を含まない無機酸が混入する超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性が著しく向上する。しかし、Cr含有量が4.2%以上であるとWとの組合せにおいて耐全面腐食性が低下することとなるのでCr含有量は3.6超~4.2%未満と定められる。一層好ましくは、3.8超~4.1.5%である。同様にWを0.5%以上含有するとCrとの組合せにおいて加工性が低下することとなるので好ましくない。したがって、Wの含有量を0.01超~0.5%未満（一層好ましくは0.1~0.45%）に定めた。

N、MnおよびMg :

N、MnおよびMgを共存させることにより、前記Ni基合金Cの相安定性を向上させることができる。すなわち、N、MnおよびMgは母相であるNi-fcc相を安定化させ、第2層を析出しにくくする効果がある。しかし、Nの含有量が0.001%未満では相安定化の効果はなく、一方、0.04%を超えて含有

すると窒化物を形成し超臨界水環境下での耐食性が劣化する。そこでNの含有量は0.001～0.04%（一層好ましくは、0.005～0.03%）と定められる。同様に、Mnの含有量が0.05%未満では相安定化の効果はなく、一方、0.5%を超えて含有すると無機酸含有超臨界水環境における耐応力腐食割れ性が劣化する。そこで、Mnの含有量は0.05～0.5%（一層好ましくは、0.1～0.4%）と定められる。同様にMgも相安定性を向上させる成分であるが、その含有量が0.001%未満では相安定化の効果はなく、一方、0.05%を超えて含有すると無機酸含有超臨界水環境における耐応力腐食割れ性が劣化する。そこで、Mgの含有量は0.001～0.05%（一層好ましくは、0.010%～0.040%）と定められる。

Nb :

Nbは、Crの含有量が36%を越えかつWの含有量が0.01%を越えて含有するNi基合金に添加することにより塩素を含まない酸素含有超臨界水環境下で耐全面腐食性を一層向上させる効果があるので必要に応じて添加する。その場合、1.0%を越えて含有することで効果を示すが、6%を超えて含有すると相安定性が劣化する。従って、この態様CのNi基合金に含まれるNbは1.0超～6%に定められる。一層好ましくは1.1～3.0%未満である。

MoおよびHf :

MoおよびHfは、Crの含有量が36%を越えかつWの含有量が0.01%を越えるNi基合金に添加することにより塩素を含まない酸素含有超臨界水環境下で耐応力腐食割れ性を一層向上させる効果があるので必要に応じて添加する。その場合、Moは0.01%を越えて含有することで効果を示すものの、0.5%以上含有すると相安定性が劣化するために無機酸含有超臨界水環境における耐応力腐食割れ性が劣化するので好ましくない。したがって、Moの含有量を0.01超～0.5%未満（一層好ましくは、0.1超～0.5%未満）とした。

同様にHfは0.01%以上含有することで効果を示すものの、0.1%を超えて含有すると無機酸含有超臨界水環境における耐応力腐食割れ性が劣化するので好ましくない。したがって、Hfの含有量は0.01%～0.1%（一層好ましくは、0.02～0.05%）と定められる。

F e および S i :

F e および S i は強度を向上させる効果があるので必要に応じて添加する。 F e は 0. 1 % 以上含有することで効果を示すものの、 10 % を超えて含有すると無機酸含有超臨界水環境における全面腐食に対する耐食性が劣化するので好ましくない。したがって、 F e の含有量は 0. 1 % ~ 10 % (一層好ましくは、 0. 5 ~ 4 %) と定められる。

同様に S i は 0. 01 % 以上含有することで効果を示すものの、 0. 1 % を超えて含有すると、相安定性が劣化するために無機酸含有超臨界水環境における耐応力腐食割れ性が劣化するので好ましくない。したがって、 S i の含有量を 0. 01 % ~ 0. 1 % (一層好ましくは、 0. 02 ~ 0. 05 %) と定められる。

C :

C は不可避不純物として含まれるが、 C が大量に含まれると結晶粒界近傍で C r と炭化物を形成し、全面腐食に対する耐食性が劣化するので好ましくない。そのため、 C の含有量は少ないほど好ましく、不可避不純物に含まれる C の含有量の上限は 0. 05 % と定められる。

また、本発明者らは、無機酸含有超臨界水環境下でも応力腐食割れの発生することなく、さらに使用温度 (400 ~ 650 °C) で長時間保持しても相安定性が優れるために相変態の進行が抑制されて無機酸含有超臨界水環境下において十分な耐応力腐食割れ性を示す N i 基合金を開発し、この N i 基合金を使用して無機酸含有超臨界水環境下でも長期間操業することができる超臨界水プロセス反応装置用部材を得るべく鋭意研究を行った。その結果、

(D a) 質量 % (以下、 % は質量 % を示す) で、 C r : 28 超 ~ 34 % 未満、 W : 0. 1 超 ~ 1. 0 % 未満、 M g : 0. 001 ~ 0. 05 % 、 N : 0. 001 ~ 0. 04 % 、 M n : 0. 05 ~ 0. 5 % を含有し、残部が N i および不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれる C 量を 0. 05 % 以下に調整した組成を有する N i 基合金は、無機酸含有超臨界水環境、特に塩素を含む無機酸含有超臨界水環境において耐応力腐食割れ性に優れかつ相安定性に優れているところから使用温度 (400 ~ 650 °C) に長時間保持しても相変態の進行が抑制されて

応力腐食割れがなく、このNi基合金を超臨界水を使用した有機系有害物質を無害化する装置におけるプロセス反応装置の素材に使用すると長期操業が可能となる。

(D b) 前記(D a)記載の組成を有するNi基合金に、上記残部の一部に替えて、さらにNb:1.0超~6%を添加すると耐応力腐食割れ性が一層向上する。

(D c) 前記(D a)記載の組成を有するNi基合金に、上記残部の一部に替えて、さらにMo:0.01~0.5%未満、Hf:0.01~0.1%の1種または2種を添加すると、耐応力腐食割れ性が一層向上する。

(D d) 前記(D a)記載の組成を有するNi基合金に、上記残部の一部に替えて、さらにFe:0.1~10%、Si:0.01~0.1%の1種または2種を添加すると、強度が一層向上する、などの研究結果が得られたのである。

この発明の態様Dは、かかる研究結果に基づいてなされたものであって、

(D 1) Cr:28超~34%未満、W:0.1超~1.0%未満、Mg:0.001~0.05%、N:0.001~0.04%、Mn:0.05~0.5%を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有する無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に優れたNi基合金、

(D 2) Cr:28超~34%未満、W:0.1超~1.0%未満、Mg:0.001~0.05%、N:0.001~0.04%、Mn:0.05~0.5%を含有し、

さらに、Nb:1.0超~6%を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有する無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に優れたNi基合金、

(D 3) Cr:28超~34%未満、W:0.1超~1.0%未満、Mg:0.001~0.05%、N:0.001~0.04%、Mn:0.05~0.5%を含有し、

さらに、Mo:0.01~0.5%未満、Hf:0.01~0.1%の1種または2種を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物とし

て含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有する無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に優れたNi基合金、

(D4) Cr : 28超~34%未満、W : 0.1超~1.0%未満、Mg : 0.001~0.05%、N : 0.001~0.04%、Mn : 0.05~0.5%を含有し、

さらに、Fe : 0.1~10%、Si : 0.01~0.1%の1種または2種を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有する無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に優れたNi基合金、

(D5) Cr : 28超~34%未満、W : 0.1超~1.0%未満、Mg : 0.001~0.05%、N : 0.001~0.04%、Mn : 0.05~0.5%を含有し、

さらに、Nb : 1.0超~6%を含有し、

さらに、Mo : 0.01~0.5%未満、Hf : 0.01~0.1%の1種または2種を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有する無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に優れたNi基合金、

(D6) Cr : 28超~34%未満、W : 0.1超~1.0%未満、Mg : 0.001~0.05%、N : 0.001~0.04%、Mn : 0.05~0.5%を含有し、

さらに、Nb : 1.0超~6%を含有し、

さらに、Fe : 0.1~10%、Si : 0.01~0.1%の1種または2種を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有する無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に優れたNi基合金、

(D7) Cr : 28超~34%未満、W : 0.1超~1.0%未満、Mg : 0.001~0.05%、N : 0.001~0.04%、Mn : 0.05~0.5%を含有し、

さらに、Mo : 0.01~0.5%未満、Hf : 0.01~0.1%の1種ま

たは2種を含有し、

さらに、Fe : 0.1~10%、Si : 0.01~0.1%の1種または2種を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有する無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に優れたNi基合金、

(D8) Cr : 28超~34%未満、W : 0.1超~1.0%未満、Mg : 0.001~0.05%、N : 0.001~0.04%、Mn : 0.05~0.5%を含有し、

さらに、Nb : 1.0超~6%を含有し、

さらに、Mo : 0.01~0.5%未満、Hf : 0.01~0.1%の1種または2種を含有し、

さらに、Fe : 0.1~10%、Si : 0.01~0.1%の1種または2種を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有する無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に優れたNi基合金、

(D9) 前記(D1)、(D2)、(D3)、(D4)、(D5)、(D6)、(D7)または(D8)に記載の組成を有する耐応力腐食割れ性に優れたNi基合金からなる超臨界水プロセス反応装置用部材、に特徴を有するものである。

次に、この発明の態様DのNi基合金の合金組成における各元素の限定理由について詳述する。

Cr、W:

塩酸が混入する超臨界水環境では、前記Ni基合金Dは、CrとWを同時に含有することにより耐応力腐食割れ性が著しく向上するが、その場合、Crは28%を越えて含有することが必要である。しかしCrを34%以上含有するとWとの組合せにおいて耐全面腐食性が低下することとなるのでCr含有量を28超~34%未満に定めた。一層好ましくは、28.5~33%未満である。

同様に前記Ni基合金Dは、Wを0.1%を越えて含有することが必要である。

1.0%以上含有するとCrとの組合せにおいて相安定性が劣化し、耐応力腐食割れ性が低下するので好ましくない。したがって、Wの含有量は0.1超~1.0%

未満（一層好ましくは0.1超～0.5%）と定められる。

N、MnおよびMg：

N、MnおよびMgを共存させることにより、前記Ni基合金Dの相安定性を向上させることができ。すなわち、N、MnおよびMgは母相であるNi-fcc相を安定化させ、第2層を析出しにくくする効果がある。しかし、Nの含有量が0.001%未満では相安定化の効果はなく、一方、0.04%を超えて含有すると窒化物を形成し超臨界水環境下での耐食性が劣化する。そこで、Nの含有量を0.001～0.04%（一層好ましくは、0.005～0.03%）と定められる。同様に、Mnの含有量は0.05%未満では相安定化の効果はなく、一方、0.5%を超える含有量では無機酸含有超臨界水環境における耐応力腐食割れ性が劣化する。そこで、Mnの含有量は0.05～0.5%（一層好ましくは、0.1～0.4%）と定められる。同様にMgも相安定性を向上させる成分であるが、その含有量が0.001%未満では相安定化の効果はなく、一方、0.05%を超える含有量では無機酸含有超臨界水環境における耐応力腐食割れ性が劣化する。そこで、Mgの含有量は0.001～0.05%（一層好ましくは、0.010%～0.040%）と定められる。

Nb：

Nbは、特に塩酸を含む超臨界水環境での耐全面腐食性を一層向上させる効果があるので必要に応じて添加するが、その場合、1.0%を超える含有量で効果を示すが、6%を超える含有量では相安定性が劣化する。従って、この態様DのNi基合金に含まれるNbは1.0超～6%に定められる。一層好ましくは1.1～3.0%未満である。

MoおよびHf：

MoおよびHfは特に塩酸を含む超臨界水環境での耐応力腐食割れ性を一層向上させる効果があるので必要に応じて添加する。Moは0.01%を超える含有量で効果を示すものの、0.5%以上の含有量では相安定性が劣化するために無機酸含有超臨界水環境における耐応力腐食割れ性が劣化するので好ましくない。したがって、Moの含有量を0.01超～0.5%未満（一層好ましくは、0.1超～0.5%未満）と定められる。

同様にHfは0.01%以上の含有量で効果を示すものの、0.1%を超える含有量では無機酸含有超臨界水環境における耐応力腐食割れ性が劣化するので好ましくない。したがって、Hfの含有量は0.01%～0.1%（一層好ましくは、0.02～0.05%）と定められる。

F_eおよびS_i：

F_eおよびS_iは強度を向上させる効果があるので必要に応じて添加する。F_eは0.1%以上の含有量で効果を示すものの、10%を超える含有量では無機酸含有超臨界水環境における全面腐食に対する耐食性が劣化するので好ましくない。したがって、F_eの含有量は0.1%～10%（一層好ましくは、0.5～4.0%）と定められる。

同様にS_iは0.01%以上の含有量で効果を示すものの、0.1%を超える含有量では相安定性が劣化するために無機酸含有超臨界水環境における耐応力腐食割れ性が劣化するので好ましくない。したがって、S_iの含有量は0.01%～0.1%（一層好ましくは、0.02～0.05%）と定められる。

C：

Cは不可避不純物として含まれるが、Cが大量に含まれると結晶粒界近傍でCrと炭化物を形成し、全面腐食に対する耐食性が劣化するので好ましくない。そのため、Cの含有量は少ないほど好ましく、不可避不純物に含まれるCの含有量の上限は0.05%と定められる。

発明を実施するための最良の形態

（態様A）

いずれもC含有量の少ない原料を用意し、これらを通常の高周波溶解炉を用いて溶解し鋳造して厚さ：12mmのインゴットを作製した。このインゴットを1230℃で10時間均質化熱処理を施し、1000～1230℃の範囲内に保持しながら、1回の熱間圧延で1mmの厚さを減少させつつ、最終的に5mm厚とし、さらに1200℃で30分間保持し水焼入れすることにより固溶化処理を施したのち、表面をバフ研磨することにより、表A1～A3に示される成分組成を有する本発明Ni基合金板A1～A21、比較Ni基合金板AC1～AC11を

作製した。さらに、表A 3に示される成分組成を有し、厚さ：5 mm有する市販のNi基合金板AU1～AU3を用意した。これら本発明Ni基合金板A1～A21、比較Ni基合金板AC1～AC11および従来Ni基合金板AU1～AU3をそれぞれ縦：10 mm、横：50 mmの寸法に切断して固溶化材試験片を作製した。さらに、無機酸含有超臨界水環境に対する耐食性に及ぼす相安定性の影響を評価するために、前記本発明Ni基合金板A1～A21、比較Ni基合金板AC1～AC11および従来Ni基合金板AU1～AU3を550℃に1000時間保持の時効処理を施したのち、これらを縦：10 mm、横：50 mmの寸法に切断して時効材試験片を作製した。

次に、ハステロイC-276管をオートクレーブとした流通型の腐食試験装置を用意した。この流通型の腐食試験装置におけるハステロイC-276管の一端から高圧ポンプにより試験溶液を圧入し、もう一端から試験溶液が出るようになっており、ハステロイC-276管の内部の試験溶液は所定の流量を確保できるようになっている。さらにハステロイC-276管部に設けられたヒーターにより試験溶液が加熱されるようになっており、試験溶液を所定の温度に保持することができるようになっている。さらに、流通型の腐食試験装置におけるハステロイC-276管のもう一端から出た試験溶液は、減圧弁を経てリザーバータンクに回収されるようになっている。

かかる流通型の腐食試験装置を用いて、下記の無機酸含有超臨界水模擬試験溶液に対する腐食試験を行った。

(A a) 試験溶液として、流体温度：550℃、圧力：40 MPa、溶存酸素量：8 ppmの超臨界水に硫酸：0.2 mol/kg、磷酸：0.2 mol/kgを混合した、VXガスを超臨界水で分解・酸化したときに発生すると予想される超臨界水溶液(以下、VXガス分解超臨界水模擬試験溶液という)を用意した。このVXガス分解超臨界水模擬試験溶液を前記流通型の腐食試験装置におけるハステロイC-276管に圧入し、ハステロイC-276管内部のVXガス分解超臨界水模擬試験溶液が流量：6 g/minで流れるように制御して無機酸含有超臨界水環境を形成し、この環境下において前記本発明Ni基合金板A1～A21、比較Ni基合金板AC1～AC11および従来Ni基合金板AU1～AU3からな

る固溶化材試験片を100時間保持し、試験前後で減少した質量を固溶化材試験片の表面積で割り、単位面積当たりの質量減少量を算出してその値を表A 1～A 3に示した。

さらに、無機酸含有超臨界水環境に対する耐食性に及ぼす相安定性の影響を評価するために、前記本発明Ni基合金板A 1～A 2 1、比較Ni基合金板AC 1～AC 1 1および従来Ni基合金板AU 1～AU 3からなる時効材試験片を上述の無機酸含有超臨界水環境に100時間保持し、試験前後で減少した質量を時効材試験片の表面積で割り、単位面積当たりの質量減少量を算出してその値を表A 1～A 3に示した。

(Ab) 試験溶液として、流体温度：550℃、圧力：40 MPa、溶存酸素量：8 ppmの超臨界水に磷酸：0.4 mol/kg、フッ酸：0.1 mol/kgを混合したGB(サリン)ガスを超臨界水で分解・酸化したときに発生すると予想される超臨界水溶液（以下、GBガス分解超臨界水模擬試験溶液という）を用意した。前記流通型の腐食試験装置におけるハステロイC-276管内部のGBガス分解超臨界水模擬試験溶液が流量：6 g/m inで流れる無機酸含有超臨界水環境を形成し、この環境下に前記本発明Ni基合金板A 1～A 2 1、比較Ni基合金板AC 1～AC 1 1および従来Ni基合金板AU 1～AU 3からなる固溶化材試験片を100時間保持することにより、試験前後で減少した質量を試験片の表面積で割り、単位面積当たりの質量減少量を算出した。その値を表A 1～A 3に示す。

さらに、無機酸含有超臨界水環境に対する耐食性に及ぼす相安定性の影響を評価するために、前記本発明Ni基合金板A 1～A 2 1、比較Ni基合金板AC 1～AC 1 1および従来Ni基合金板AU 1～AU 3からなる時効材試験片を上述の無機酸含有超臨界水環境に100時間保持することにより、試験前後で減少した質量を時効材試験片の表面積で割り、単位面積当たりの質量減少量を算出した。その値を表A 1～A 3に示す。

表A 1

Ni 基 合金板	成分組成 (質量%)							VXガス分解超臨界 水模擬試験溶液に による腐食試験			GBガス分解超臨界 水模擬試験溶液に による腐食試験		
	C r	M o	M g	N	M n	F e	S i	N i 及び 不可避 不純物	固溶化材 試験片の 減少量 (mg/cm ²)	時効材試 験片の 減少量 (mg/cm ²)	固溶化材 試験片の 減少量 (mg/cm ²)	時効材試 験片の 減少量 (mg/cm ²)	
A1	44.0	1.00	0.008	0.021	0.07	-	-	0.02	残部	3	4	5	6
A2	43.1	0.31	0.006	0.008	0.22	-	-	0.02	残部	7	7	8	8
A3	49.7	0.45	0.007	0.011	0.13	-	-	0.03	残部	4	8	3	9
A4	44.2	0.12	0.011	0.021	0.28	-	-	0.02	残部	4	6	5	7
A5	43.2	1.96	0.021	0.013	0.10	-	-	0.02	残部	5	7	6	8
A6	45.6	0.46	0.001	0.014	0.09	-	-	0.01	残部	4	6	2	4
A7	44.0	0.36	0.049	0.002	0.14	-	-	0.02	残部	5	9	5	9
A8	44.5	0.35	0.022	0.039	0.12	-	-	0.02	残部	4	6	6	7
A9	46.5	0.47	0.006	0.022	0.05	-	-	0.02	残部	3	5	7	9
A10	45.1	0.49	0.008	0.025	0.49	-	-	0.01	残部	4	6	5	8
A11	45.6	0.48	0.031	0.018	0.13	0.05	-	0.03	残部	5	6	6	7
A12	43.3	0.47	0.026	0.009	0.24	0.98	-	0.02	残部	4	7	7	9
A13	44.4	0.48	0.017	0.022	0.17	-	0.01	0.02	残部	3	5	6	8
A14	44.1	0.46	0.004	0.022	0.11	-	0.09	0.02	残部	4	6	5	7

C#は、不可避不純物として含まれるC量を示す。

表A2

Ni 基 合金板	成分組成 (質量%)							VXガス分解超臨界 水模擬試験溶液に による腐食試験	GBガス分解超臨界 水模擬試験溶液に による腐食試験	固溶化材試 験片の減少量 (mg/cm ²)	固溶化材試 験片の減少量 (mg/cm ²)	時効材試 験片の減少量 (mg/cm ²)	時効材試 験片の減少量 (mg/cm ²)
	C r	M o	M g	N	M n	F e	S i						
本 発 明	A15	43.5	0.47	0.040	0.034	0.17	-	0.03	残部	5	2	5	3
	A16	46.8	0.38	0.026	0.012	0.33	-	0.02	残部	3	2	4	3
	A17	44.5	0.47	0.009	0.020	0.28	0.22	0.05	0.02	残部	4	3	4
	A18	46.5	0.47	0.011	0.006	0.26	0.14	0.06	0.02	残部	5	3	5
	A19	45.0	0.35	0.018	0.028	0.23	0.33	0.04	0.02	残部	4	3	5
	A20	43.9	0.49	0.010	0.026	0.11	0.12	0.03	0.02	残部	5	4	6
	A21	44.8	0.48	0.006	0.027	0.39	-	-	0.01	残部	4	2	5
比 較	AC1	42.6*	0.56	0.041	0.032	0.23	-	-	0.02	残部	10	11	13
	AC2	55.5*	0.55	0.036	0.035	0.26	-	-	0.02	残部	4	12	5
	AC3	44.5	-*	0.044	0.034	0.33	-	-	0.02	残部	7	8	13
	AC4	45.0	2.3*	0.011	0.022	0.24	-	-	0.03	残部	6	15	4
	AC5	46.0	0.86	-*	0.012	0.28	-	-	0.02	残部	5	14	5
	AC6	45.5	0.65	0.060*	0.015	0.20	-	-	0.02	残部	5	13	6
	AC7	45.2	0.45	0.027	-*	0.08	-	-	0.02	残部	3	14	4

*印は、本発明の組成範囲から外れていることを示す。
C#は、不可避不純物として含まれるC量を示す。

表A 3

Ni 基 合金板	成分組成 (質量%)							VIIガス分解超臨界 水模擬試験溶液に よる腐食試験	GBガス分解超臨界 水模擬試験溶液に よる腐食試験				
	C r	M o	M g	N	M n	F e	S i	Ni 及び 不可避 不純物					
比 較	AC8	44.1	0.67	0.031	0.045*	0.17	-	0.02	残部	14	16	15	18
	AC9	46.3	0.45	0.024	0.019	0.04*	-	-	残部	4	4	6	16
	AC10	44.8	0.57	0.021	0.028	0.55*	-	0.02	残部	15	16	17	19
	AC11	43.8	0.66	0.044	0.033	0.21	-	0.07*	残部	8	14	9	15
従 来	AU1	21.0	8.4	C _o :0.6	0.2	3.8	Ta+Nb:3.6	-	残部	40	37	57	49
	AU2	15.5	16.1	W:3.7, C _o :0.5	0.5	5.7	-	-	残部	54	45	70	66
	AU3	44.1	1.0	-	0.2	0.1	-	-	残部	6	4	35	25

*印は、本発明の組成範囲から外れていることを示す。

C#は、不可避不純物として含まれるC量を示す。

表A 1～A 3に示された結果から、本発明Ni基合金板A 1～A 2 1は、固溶化材試験片も時効材試験片も、従来Ni基合金板AU 1およびAU 2に比べて試験片の単位面積当たりの質量減少量が少ないので耐食性が優れており、さらに従来Ni基合金AU 3に比べて本発明Ni基合金板A 1～A 2 1の時効材試験片の単位面積当たりの質量減少量が少ないところから、本発明Ni基合金板A 1～A 2 1の時効材試験片の耐食性が優れていることが分かる。また、この発明から外れた比較Ni基合金板AC 1～AC 1 1の固溶化材試験片の耐食性および時効材試験片の耐食性のうち少なくとも1つの特性が劣っているので好ましくないことが分かる。

(態様B)

いずれもC含有量の少ない原料を用意し、これらを通常の高周波溶解炉を用いて溶解し鋳造して厚さ：12mmのインゴットを作製した。このインゴットを1230℃で10時間均質化熱処理を施し、1000～1230℃の範囲内に保持しながら、1回の熱間圧延で1mmの厚さを減少させつつ、最終的に5mm厚とし、さらに1200℃で30分間保持し水焼入れすることにより固溶化処理を施したのち、表面をバフ研磨することにより、表B 1～B 3に示される成分組成を有する本発明Ni基合金板B 1～B 2 1、比較Ni基合金板BC 1～BC 1 1を作製した。さらに、表B 3に示される成分組成を有し、厚さ：5mm有する市販のNi基合金板BU 1～BU 3を用意した。これら本発明Ni基合金板B 1～B 2 1、比較Ni基合金板BC 1～BC 1 1および従来Ni基合金板BU 1～BU 3をそれぞれ縦：10mm、横：50mmの寸法に切断して固溶化材試験片を作製した。さらに、無機酸含有超臨界水環境に対する耐食性に及ぼす相安定性の影響を評価するために、前記本発明Ni基合金板B 1～B 2 1、比較Ni基合金板BC 1～BC 1 1および従来Ni基合金板BU 1～BU 3からなる試験片に550℃に1000時間保持の時効処理を施して時効材試験片を作製した。

次に、ハステロイC-276管をオートクレーブとした流通型の腐食試験装置を用意した。この流通型の腐食試験装置におけるハステロイC-276管の一端から高圧ポンプにより試験溶液を圧入し、もう一端から試験溶液が出るようになって

おり、ハステロイC-276管の内部の試験溶液は所定の流量を確保できるようになっている。さらにハステロイC-276管部に設けられたヒーターにより試験溶液が加熱されるようになっており、試験溶液を所定の温度に保持することができるようになっている。さらに、流通型の腐食試験装置におけるハステロイC-276管のもう一端から出た試験溶液は、減圧弁を経てリザーバータンクに回収されるようになっている。

かかる流通型の腐食試験装置を用いて、下記の無機酸含有超臨界水模擬試験溶液に対する腐食試験を行った。試験溶液として、流体温度：550℃、圧力：40 MPa、溶存酸素量：8 ppmの超臨界水に塩酸：0.05 mol/kgを混合したPCBまたはダイオキシンを超臨界水で分解・酸化したときに生成されると予想される超臨界水溶液（以下、PCBまたはダイオキシン分解超臨界水模擬試験溶液という）を用意した。前記PCBまたはダイオキシン分解超臨界水模擬試験溶液を流通型の腐食試験装置におけるハステロイC-276管に圧入し、ハステロイC-276管内部のPCBまたはダイオキシン分解超臨界水模擬試験溶液が流量：6 g/minで流れるように制御して無機酸含有超臨界水環境を形成し、この環境下において前記本発明Ni基合金板B1～B21、比較Ni基合金板BC1～BC11および従来Ni基合金板BU1～BU3からなる固溶化材試験片を100時間保持することにより試験片の表面における孔食の有無を確認した。その結果を表B1～B3に示す。

さらに、無機酸含有超臨界水環境に対する耐食性に及ぼす相安定性の影響を評価するために、前記本発明Ni基合金板B1～B21、比較Ni基合金板BC1～BC11および従来Ni基合金板BU1～BU3からなる時効材試験片を上述の無機酸含有超臨界水環境に100時間保持することにより時効材試験片の表面における孔食の有無を確認した。その結果を表B1～B3に示す。

表B1

Ni 基 合金板	成分組成 (質量%)							P C B 又はダイオキシン 分解超臨界水模擬試験 溶液による腐食試験				
	C r	T a	M g	N	M n	M o	F e	S i	C #	N i 及び 不純物	固溶化材試 験片の孔食 発生の有無	時刻材試験 片の孔食 発生の有無
B1	30.7	2.01	0.016	0.012	0.18	-	0.12	0.021	0.02	残部	無	無
B2	29.3	2.41	0.014	0.008	0.24	-	-	-	0.02	残部	無	無
B3	41.6	1.01	0.019	0.011	0.14	-	-	-	0.01	残部	無	無
B4	37.6	1.11	0.011	0.021	0.29	-	-	-	0.02	残部	無	無
本 発 明	B5	33.4	2.96	0.012	0.013	0.14	-	-	0.02	残部	無	無
	B6	37.6	1.48	0.001	0.014	0.19	-	-	0.02	残部	無	無
	B7	34.2	2.36	0.049	0.007	0.16	-	-	0.02	残部	無	無
	B8	34.7	2.34	0.016	0.002	0.17	-	-	0.01	残部	無	無
	B9	36.4	1.87	0.023	0.039	0.11	-	-	0.02	残部	無	無
	B10	35.2	1.96	0.026	0.025	0.05	-	-	0.02	残部	無	無
	B11	35.3	2.38	0.021	0.018	0.49	-	-	0.02	残部	無	無
	B12	33.6	1.77	0.018	0.029	0.24	0.11	-	0.02	残部	無	無
	B13	34.8	1.98	0.015	0.020	0.16	1.98	-	0.02	残部	無	無
	B14	34.1	1.76	0.033	0.025	0.11	-	0.5	-	0.02	残部	無

C#は、不可避不純物として含まれるC量を示す。

表B 2

Ni 基 合金板	成分組成 (質量%)							PCB又はダイオキシン 分解超臨界水模擬試験 溶液による腐食試験				
	Cr	Ta	Mg	N	Mn	Mo	Fe	Si	C#	Ni 及び 不純物	固溶化材試 験片の孔食 発生の有無	時効材試験 片の孔食 発生の有無
本 発明	B15	33.7	1.87	0.031	0.030	0.16	-	0.99	-	0.02	残部	無
	B16	34.8	2.34	0.026	0.017	0.38	-	-	0.01	0.02	残部	無
	B17	34.8	2.17	0.028	0.021	0.18	-	-	0.09	0.03	残部	無
	B18	32.5	2.27	0.030	0.006	0.26	0.21	0.14	-	0.02	残部	無
	B19	35.1	1.75	0.032	0.028	0.23	-	0.33	0.06	0.01	残部	無
	B20	34.1	1.69	0.021	0.013	0.11	0.22	-	0.04	0.02	残部	無
	B21	34.7	1.76	0.023	0.027	0.39	0.31	0.24	0.03	0.01	残部	無
比 較	BC1	28.5*	1.56	0.018	0.032	0.24	-	-	-	0.02	残部	有
	BC2	43.5*	1.86	0.015	0.035	0.21	-	-	-	0.02	残部	有
	BC3	32.5	-*	0.014	0.034	0.13	-	-	-	0.02	残部	有
	BC4	35.0	3.30*	0.017	0.022	0.27	-	-	-	0.01	残部	無
	BC5	36.2	1.83	-*	0.012	0.38	-	-	-	0.02	残部	有
	BC6	35.4	1.62	0.055*	0.015	0.22	-	-	-	0.02	残部	有
	BC7	35.7	1.45	0.022	-*	0.09	-	-	-	0.02	残部	有

#印は、本発明の組成範囲から外れていることを示す。
C#は、不可避不純物として含まれるC量を示す。

表B 3

Ni 基 合金板	成分組成 (質量%)								P C B 又はダイオキシン 分解超臨界水複凝試験 溶液による腐食試験			
	C r	T a	M g	N	M n	M o	F e	S i	C #	N i 及び 不可避 不純物	固溶化材試 験片の孔食 発生の有無	時効材試験 片の孔食 発生の有無
比 較	BC8	34.8	1.67	0.024	0.045*	0.37	-	-	0.01	残部	有	有
	BC9	36.1	1.45	0.016	0.019	0.04*	-	-	0.01	残部	無	有
	BC10	34.2	1.57	0.017	0.028	0.55*	-	-	0.02	残部	有	有
	BC11	35.5	1.21	0.022	0.018	0.39	-	-	0.07*	残部	無	有
從 來	BU1	21.0	8.4	Co:0.6	0.2	-	3.8	Ta+Nb:3.6	残部	有	有	
	BU2	15.5	16.1	W:3.7, Co:0.5	0.5	-	5.7	-	残部	有	有	
	BU3	44.1	1.0	-	0.2	-	0.1	-	残部	無	有	

#印は、本発明の組成範囲から外れていることを示す。

C #は、不可避不純物として含まれるC量を示す。

表B 1～B 3に示された結果から、本発明N i 基合金板B 1～B 2 1は、固溶化材試験片も時効材試験片も、従来N i 基合金板B U 1およびB U 2に比べて孔食の発生がなく、耐食性が優れていることが分かる。しかし、この発明から外れた比較N i 基合金板B C 1～B C 1 1の固溶化材試験片の耐食性および時効材試験片の耐食性のうち少なくとも1つの特性が劣っているので好ましくないことが分かる。

(態様C)

通常の高周波溶解炉を用いて溶解し鋳造して、表C 1～C 4に示される成分組成を有し、厚さ：12 mmを有するインゴットを作製した。このインゴットに1230℃で10時間保持の均質化熱処理を施し、1000～1230℃の範囲内に保持しながら、1回の熱間圧延で1 mmの厚さを減少させつつ、最終的に5 mm厚とし、さらに1200℃で30分間保持し水焼入れすることにより固溶化処理を施したのち、表面をエメリー紙#600で研磨することにより、本発明N i 基合金板C 1～C 4 2、比較N i 基合金板C C 1～C C 1 1および従来N i 基合金板C U 1～C U 3を作製した。

これら本発明N i 基合金板C 1～C 4 2、比較N i 基合金板C C 1～C C 1 1および従来N i 基合金板C U 1～C U 3に内部応力および内部歪を付与するために30%の圧下率で冷間圧延し、それぞれ3.5 mm厚さの板を作製した。この板を切断して縦：4 mm、横：4 mm、高さ：3.5 mmの寸法を有する直方体形状を有する固溶化材試験片を作製した。

さらに、無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に及ぼす相安定性の影響を評価するために、前記本発明N i 基合金板C 1～C 4 2、比較N i 基合金板C C 1～C C 1 1および従来N i 基合金板C U 1～C U 3を450℃に1000時間保持の時効処理を施したのち、エメリー紙#600で研磨し、内部応力および内部歪を付与するために30%の圧下率で冷間圧延してそれぞれ3.5 mm厚さの板を作製し、この板を切断して縦：4 mm、横：4 mm、高さ：3.5 mmの寸法を有する直方体形状を有する時効材試験片を作製した。

次に、チタンを内側にハステロイC-276を外側にしたチタン／ハステロイC

-276の2重管をオートクレーブとした流通型の腐食試験装置を用意した。この流通型の腐食試験装置は、チタン／ハステロイC-276の2重管の一端から高圧ポンプにより試験溶液を圧入し、管端に設けられたヒーターにより試験溶液を加熱することにより所定の腐食試験条件を形成し、もう一端から出た試験溶液は減圧弁を経てリザーバータンクに回収されるようになっている。

さらに、流体温度：500℃、圧力：60MPa、溶存酸素量：800ppm（過酸化水素として添加）の超臨界水に硫酸：0.2mol/kg、リン酸：0.2mol/kgを混合した超臨界水を試験溶液として用意した。この硫酸およびリン酸を混合した超臨界水は、VXガスを超臨界水で分解・酸化したときに生成されると予想される超臨界水溶液であり、以下、この硫酸およびリン酸を含有した超臨界水溶液をVXガス分解模擬液という。

さらに、流体温度：500℃、圧力：60MPa、溶存酸素量：800ppm（過酸化水素として添加）の超臨界水にリン酸：0.4mol/kg、フッ酸：0.14mol/kgを混合した超臨界水を試験溶液として用意した。このリン酸およびフッ酸を混合した超臨界水は、GB（サリン）ガスを超臨界水で分解・酸化したときに生成されると予想される超臨界水溶液であり、以下、このリン酸およびフッ酸を含有した超臨界水溶液をGBガス分解模擬液という。

前記VXガス分解模擬液およびGBガス分解模擬液を先に用意した流通型の腐食試験装置におけるチタン／ハステロイC-276の2重管に圧入し、この2重管内部のPCBまたはダイオキシン分解模擬液が流量：6g/minで流れるように制御して無機酸含有超臨界水環境を形成した。この環境下において前記本発明Ni基合金板C1～C42、比較Ni基合金板CC1～CC11および従来Ni基合金板CU1～CU3からなる固溶化材試験片を100時間保持することにより試験片の表面における応力腐食割れの有無を確認した。その結果を表C5、C6に示す。

さらに、無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に及ぼす相安定性の影響を評価するために、前記本発明Ni基合金板C1～C42、比較Ni基合金板CC1～CC11および従来Ni基合金板CU1～CU3からなる時効材試験片を上述の無機酸含有超臨界水環境に100時間保持することにより時効材試験

片の表面における応力腐食割れの有無を確認した。その結果を表 C 5、C 6 に示す。

表 C 1

Ni 基 合金板		成分組成 (質量%) (残部 : Ni 及び不可避不純物)										
		C r	W	M g	N	M n	N b	Mo	Hf	F e	S i	C #
本 発 明	C1	36.1	0.32	0.0145	0.008	0.27	-	-	-	-	-	0.02
	C2	41.9	0.45	0.016	0.010	0.13	-	-	-	-	-	0.01
	C3	39.3	0.02	0.014	0.021	0.29	-	-	-	-	-	0.02
	C4	38.2	0.48	0.015	0.015	0.25	-	-	-	-	-	0.02
	C5	40.4	0.48	0.002	0.011	0.14	-	-	-	-	-	0.02
	C6	39.4	0.36	0.038	0.007	0.12	-	-	-	-	-	0.02
	C7	40.3	0.45	0.027	0.001	0.18	-	-	-	-	-	0.02
	C8	41.4	0.24	0.014	0.039	0.14	-	-	-	-	-	0.01
	C9	38.2	0.36	0.033	0.026	0.06	-	-	-	-	-	0.02
	C10	39.1	0.38	0.024	0.018	0.49	-	-	-	-	-	0.02
	C11	40.2	0.14	0.012	0.011	0.16	1.4	-	-	0.26	0.024	0.02
	C12	40.7	0.27	0.019	0.027	0.20	1.04	-	-	-	-	0.02
	C13	37.8	0.29	0.017	0.024	0.25	5.96	-	-	-	-	0.02
	C14	37.7	0.37	0.027	0.031	0.19	3.6	-	-	-	-	0.02

C # は、不可避不純物として含まれるC量を示す。

表C 2

N i 基 合金板		成分組成 (質量%) (残部 : N i 及び不可避不純物)										
		C r	W	M g	N	M n	Nb	M o	H f	F e	S i	C #
本 発 明	C15	38.3	0.32	0.015	0.007	0.23	4.5	-	-	-	-	0.02
	C16	41.1	0.37	0.032	0.027	0.14	2.1	0.01	-	-	-	0.02
	C17	37.7	0.37	0.027	0.031	0.19	-	0.49	-	-	-	0.01
	C18	38.2	0.96	0.013	0.014	0.15	-	0.15	-	-	-	0.02
	C19	39.4	0.48	0.001	0.013	0.18	-	0.23	-	-	-	0.02
	C20	31.2	0.36	0.048	0.008	0.17	-	0.34	-	-	-	0.02
	C21	39.8	0.04	0.023	0.014	0.26	2.9	-	0.01	-	-	0.02
	C22	39.2	0.17	0.029	0.026	0.17	-	-	0.09	-	-	0.03
	C23	38.2	0.36	0.026	0.025	0.05	-	-	0.03	-	-	0.02
	C24	39.3	0.38	0.020	0.019	0.49	-	-	0.05	-	-	0.02
	C25	37.2	0.44	0.012	0.011	0.18	-	-	0.07	-	-	0.02
	C26	39.5	0.37	0.031	0.007	0.21	-	0.24	0.03	-	-	0.02
	C27	38.1	0.45	0.034	0.027	0.24	-	-	-	0.12	-	0.02
	C28	36.1	0.03	0.023	0.019	0.13	-	-	-	9.89	-	0.02

C #は、不可避不純物として含まれるC量を示す。

表 C 3

Ni 基 合金板		成分組成 (質量%) (残部: Ni 及び不可避不純物)										
		C r	W	M g	N	M n	N b	M o	H f	F e	S i	C #
本 発 明	C29	38.3	0.32	0.015	0.007	0.23	-	-	-	2.85	-	0.02
	C30	39.6	0.45	0.017	0.011	0.14	-	-	-	5.11	-	0.02
	C31	37.6	0.11	0.015	0.020	0.28	-	-	-	6.38	-	0.01
	C32	39.7	0.18	0.027	0.025	0.26	-	-	-	-	0.01	0.02
	C33	38.8	0.43	0.024	0.034	0.19	-	-	-	-	0.09	0.02
	C34	38.2	0.36	0.048	0.008	0.17	-	-	-	-	0.05	0.02
	C35	39.6	0.45	0.030	0.030	0.14	-	-	-	0.27	0.03	0.02
	C36	40.2	0.22	0.044	0.021	0.21	1.88	0.34	0.02	-	0.02	0.01
	C37	41.3	0.47	0.032	0.028	0.13	2.03	-	0.05	1.27	0.02	0.02
	C38	41.9	0.24	0.019	0.031	0.17	1.63	-	-	2.58	-	0.01
	C39	40.6	0.18	0.029	0.025	0.12	1.22	-	-	-	0.07	0.02
	C40	39.6	0.36	0.027	0.020	0.16	1.56	-	0.04	-	-	0.02
	C41	39.1	0.36	0.030	0.024	0.12	-	0.31	-	3.2	-	0.02
	C42	39.7	0.67	0.031	0.030	0.16	-	-	0.05	-	0.02	0.02

C # は、不可避不純物として含まれるC量を示す。

表C 4

N i 基 合金板	成分組成 (質量%) (残部: N i 及び不可避不純物)								
	C r	W	M g	N	M n	M o	F e	S i	C #
比 較	CC1	35.5*	0.36	0.021	0.038	0.24	-	-	0.01
	CC2	42.5*	0.45	0.026	0.035	0.26	-	-	0.01
	CC3	39.4	-*	0.035	0.031	0.15	-	-	0.02
	CC4	42.0	0.60*	0.019	0.025	0.29	-	-	0.02
	CC5	39.2	0.13	-*	0.017	0.38	-	-	0.02
	CC6	39.4	0.32	0.055*	0.016	0.22	-	-	0.02
	CC7	40.7	0.45	0.029	-*	0.08	-	-	0.02
	CC8	39.8	0.47	0.021	0.046*	0.39	-	-	0.01
	CC9	41.1	0.45	0.026	0.022	0.04*	-	-	0.01
	CC10	39.2	0.37	0.019	0.025	0.55*	-	-	0.02
	CC11	39.2	0.44	0.022	0.021	0.18	-	-	0.07*
従 来	CU1	21.0	-	Co:0.6	0.2	8.4	3.8	-	
	CU2	15.5	3.7	Co:0.5	0.5	16.1	5.7	-	
	CU3	28.7	2.6	Co:1.87	1.1	5.0	14.6	Cu:1.8	

C # は、不可避不純物として含まれるC量を示す。

*印は、この発明の範囲から外れている値であることを示す。

表C 5

Ni 基 合金板	V X ガス分解模擬液による 腐食試験結果		G B ガス分解模擬液による 腐食試験結果	
	固溶化材試験 片の応力腐食 割れの有無	時効材試験片 の応力腐食 割れの有無	固溶化材試験 片の応力腐食 割れの有無	時効材試験片 の応力腐食 割れの有無
本 発 明	C1	無	無	無
	C2	無	無	無
	C3	無	無	無
	C4	無	無	無
	C5	無	無	無
	C6	無	無	無
	C7	無	無	無
	C8	無	無	無
	C9	無	無	無
	C10	無	無	無
	C11	無	無	無
	C12	無	無	無
	C13	無	無	無
	C14	無	無	無
	C15	無	無	無
	C16	無	無	無
	C17	無	無	無
	C18	無	無	無
	C19	無	無	無
	C20	無	無	無
	C21	無	無	無
	C22	無	無	無
	C23	無	無	無
	C24	無	無	無
	C25	無	無	無
	C26	無	無	無
	C27	無	無	無
	C28	無	無	無

表C 6

Ni 基 合金板	V X ガス分解模擬液による 腐食試験結果		G B ガス分解模擬液による 腐食試験結果		備考
	固溶化材試験 片の応力腐食 割れの有無	時効材試験片 の応力腐食 割れの有無	固溶化材試験 片の応力腐食 割れの有無	時効材試験片 の応力腐食 割れの有無	
本 発 明	C29	無	無	無	—
	C30	無	無	無	—
	C31	無	無	無	—
	C32	無	無	無	—
	C33	無	無	無	—
	C34	無	無	無	—
	C35	無	無	無	—
	C36	無	無	無	—
	C37	無	無	無	—
	C38	無	無	無	—
	C39	無	無	無	—
	C40	無	無	無	—
比 較	C41	無	無	無	—
	C42	無	無	無	—
	CC1	無	有	無	有
	CC2	無	—	無	—
	CC3	無	有	無	有
	CC4	無	—	無	—
	CC5	無	有	無	有
	CC6	無	有	無	有
	CC7	無	有	無	有
	CC8	有	有	有	有
	CC9	無	有	無	有
從 來	CC10	無	有	無	有
	CC11	無	有	無	有
	CU1	有	有	有	有
	CU2	有	有	有	有
	CU3	無	有	無	有

表C 1～C 6 に示された結果から、本発明Ni基合金板C 1～C 4 2は、固溶化材試験片も時効材試験片も、従来Ni基合金板CU 1およびCU 2に見られるような応力腐食割れの発生がなく、したがって耐応力腐食割れ性が優れていることが分かる。しかし、この発明から外れた成分組成を有する比較Ni基合金板CC 1～CC 1 1の固溶化材試験片および時効材試験片の少なくともいずれかに応力腐食割れが発生したり、著しい全面腐食が発生するなどして好ましくないことが分かる。

(態様D)

通常の高周波溶解炉を用いて溶解し鋳造して、表D 1～D 4 に示される成分組成を有し、厚さ：12 mmを有するインゴットを作製した。このインゴットを1230℃で10時間保持の均質化熱処理を施し、1000～1230℃の範囲内に保持しながら、1回の熱間圧延で1 mmの厚さを減少させつつ、最終的に5 mm厚とし、さらに1200℃で30分間保持し水焼入れすることにより固溶化処理を施したのち、表面をバフ研磨することにより、本発明Ni基合金板D 1～D 4 2、比較Ni基合金板DC 1～DC 1 1および従来Ni基合金板DU 1～DU 3を用意した。

これら本発明Ni基合金板D 1～D 4 2、比較Ni基合金板DC 1～DC 1 1および従来Ni基合金板DU 1～DU 3に内部応力および内部歪を付与するために20%の圧下率で冷間圧延し、それぞれ4 mm厚さの板を作製した。この板を切断して縦：4 mm、横：4 mm、高さ：4 mmの寸法を有する立方体形状を有する固溶化材試験片を作製した。

さらに、無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に及ぼす相安定性の影響を評価するために、前記本発明Ni基合金板D 1～D 4 2、比較Ni基合金板DC 1～DC 1 1および従来Ni基合金板DU 1～DU 3を500℃に1000時間保持の時効処理を施したのち、内部応力および内部歪を付与するために20%の圧下率で冷間圧延してそれぞれ4 mm厚さの板を作製し、この板を切断して縦：4 mm、横：4 mm、高さ：4 mmの寸法を有する立方体形状を有する時効材試験片を作製した。

次に、内側：チタン、外側：ハステロイC-276からなるチタン／ハステロイC-276の2重管をオートクレーブとした流通型の腐食試験装置を用意した。この流通型の腐食試験装置は、前記2重管の一端から高圧ポンプにより試験溶液を圧入し、管端に設けられたヒーターにより試験溶液を加熱することにより所定の腐食試験条件を

形成し、もう一端から出た試験溶液は減圧弁を経てリザーバータンクに回収されるようになっている。

流体温度：500℃、圧力：60 MPa、溶存酸素量：800 ppm（過酸化水素として添加）の超臨界水に塩酸：0.03 mol/kgを混合した超臨界水を試験溶液として用意した。

この塩酸を混合した超臨界水は、PCBまたはダイオキシンを超臨界水で分解・酸化したときに生成されると予想される超臨界水溶液であり、以下、この塩酸含有超臨界水溶液をPCBまたはダイオキシン分解模擬液という。

前記PCBまたはダイオキシン分解模擬液を先に用意した流通型の腐食試験装置におけるチタン／ハステロイC-276の2重管に圧入し、2重管内部のPCBまたはダイオキシン分解模擬液が流量：6 g/m inで流れるように制御して無機酸含有超臨界水環境を形成した。この環境下において前記本発明Ni基合金板D1～D42、比較Ni基合金板DC1～DC11および従来Ni基合金板DU1～DU3からなる固溶化材試験片を100時間保持することにより試験片の表面における応力腐食割れの有無を確認した。その結果を表D1～D4に示す。

さらに、無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に及ぼす相安定性の影響を評価するために、前記本発明Ni基合金板D1～D42、比較Ni基合金板DC1～DC11および従来Ni基合金板DU1～DU3からなる時効材試験片を上述の無機酸含有超臨界水環境に100時間保持することにより時効材試験片の表面における応力腐食割れの有無を確認した。その結果を表D1～D4に示す。

表D1

Ni基 合金板	成分組成(質量%) (残部Ni及び不可避不純物)										P C B又はダイオキシン 分解模擬液による 腐食試験結果		
	Cr	W	Mg	N	Mn	Nb	Mo	Hf	Fe	Si	C#	固溶化材 試験材の 応力割れ 発生の有無	時効材 試験材の 応力割れ 発生の有無
D1	28.3	0.32	0.015	0.007	0.23	-	-	-	-	-	0.02	無	無
D2	33.6	0.45	0.017	0.011	0.14	-	-	-	-	-	0.02	無	無
D3	31.6	0.11	0.015	0.020	0.28	-	-	-	-	-	0.01	無	無
D4	32.2	0.96	0.013	0.014	0.15	-	-	-	-	-	0.02	無	無
D5	30.4	0.48	0.001	0.013	0.18	-	-	-	-	-	0.02	無	無
本 發 明	D6	31.2	0.36	0.048	0.008	0.17	-	-	-	-	0.02	無	無
D7	30.7	0.55	0.017	0.001	0.18	-	-	-	-	-	0.02	無	無
D8	32.4	0.44	0.024	0.038	0.12	-	-	-	-	-	0.01	無	無
D9	33.2	0.36	0.026	0.025	0.05	-	-	-	-	-	0.02	無	無
D10	29.3	0.38	0.020	0.019	0.49	-	-	-	-	-	0.02	無	無
D11	30.2	0.44	0.012	0.011	0.18	1.3	-	-	0.15	0.021	0.02	無	無
D12	32.8	0.28	0.016	0.021	0.15	5.97	-	-	-	-	0.02	無	無
D13	31.1	0.36	0.030	0.024	0.12	2.5	-	-	-	-	0.02	無	無
D14	33.7	0.67	0.031	0.030	0.16	3.6	-	-	-	-	0.02	無	無

C#は、不可避不純物として含まれるC量を示す。

表D 2
成分組成(質量%) (残部Ni及び不可避不純物)

Ni基 合金板	PCB又はダイオキシン 分解模擬液による 腐食試験結果													
	C	Cr	W	Mg	N	Mn	Nb	Mo	Hf	Fe	Si	C#	固溶化材 試験片の応 力腐食割れ 発生の有無	時効材 試験片の応 力腐食割れ 発生の有無
D15	28.3	0.32	0.015	0.007	0.23	4.5	-	-	-	-	-	0.02	無	無
D16	31.1	0.36	0.030	0.024	0.12	2.1	0.02	-	-	-	-	0.02	無	無
D17	33.7	0.67	0.031	0.030	0.16	-	0.48	-	-	-	-	0.01	無	無
D18	32.2	0.96	0.013	0.014	0.15	-	0.15	-	-	-	-	0.02	無	無
D19	30.4	0.48	0.001	0.013	0.18	-	0.23	-	-	-	-	0.02	無	無
D20	31.2	0.36	0.048	0.008	0.17	-	0.34	-	-	-	-	0.02	無	無
D21	34.8	0.34	0.026	0.017	0.38	2.9	-	0.01	-	-	-	0.02	無	無
D22	34.8	0.17	0.028	0.021	0.18	-	-	0.09	-	-	-	0.03	無	無
D23	33.2	0.36	0.026	0.025	0.05	-	-	0.03	-	-	-	0.02	無	無
D24	29.3	0.38	0.020	0.019	0.49	-	-	0.05	-	-	-	0.02	無	無
D25	30.2	0.44	0.012	0.011	0.18	-	-	0.07	-	-	-	0.02	無	無
D26	32.5	0.27	0.030	0.006	0.26	-	0.21	0.02	-	-	-	0.02	無	無
D27	31.1	0.45	0.032	0.029	0.22	-	-	-	0.14	-	-	0.02	無	無
D28	30.1	0.49	0.021	0.013	0.11	-	-	-	9.88	-	-	0.02	無	無

C#は、不可避不純物として含まれるC量を示す。

表D3
Ni基
合金板
成分組成(質量%) (残部Ni及び不可避不純物)

Ni基 合金板	PCB又はダイオキシン 分解媒擬液による 腐食試験結果										C#
	Cr	W	Mg	N	Mn	Nb	Mo	Hf	Fe	Si	
D29	28.3	0.32	0.015	0.007	0.23	—	—	—	2.85	—	0.02
D30	33.6	0.45	0.017	0.011	0.14	—	—	—	5.11	—	0.02
D31	31.6	0.11	0.015	0.020	0.28	—	—	—	6.38	—	0.01
D32	32.2	0.96	0.013	0.014	0.15	—	—	—	—	0.01	0.02
D33	30.4	0.48	0.001	0.013	0.18	—	—	—	—	0.09	0.02
D34	31.2	0.36	0.048	0.008	0.17	—	—	—	—	0.05	0.02
D35	29.6	0.45	0.031	0.031	0.16	—	—	—	0.26	0.02	0.02
D36	30.2	0.32	0.042	0.025	0.20	1.88	0.33	0.02	—	0.03	0.01
D37	31.3	0.47	0.030	0.038	0.14	2.03	—	0.04	1.22	0.02	0.02
D38	32.9	0.22	0.029	0.033	0.13	1.63	—	—	0.58	—	0.01
D39	30.6	0.18	0.028	0.026	0.11	1.22	—	—	—	0.08	0.02
D40	29.6	0.35	0.022	0.022	0.14	1.56	—	0.04	—	—	0.02
D41	31.1	0.36	0.030	0.024	0.12	—	0.31	—	3.2	—	0.02
D42	33.7	0.67	0.031	0.030	0.16	—	—	0.05	—	0.02	0.02

C#は、不可避不純物として含まれるC量を示す。

表D4
成分組成(質量%) (残部Ni及び不可避不純物)

Ni基 合金板	成分組成(質量%) (残部Ni及び不可避不純物)							PCB又は ダイオキシン 分解模擬液による 腐食試験結果			備考
	Cr	W	Mg	N	Mn	Mo	Fe	Si	C#		
DC1	27.5*	0.56	0.019	0.034	0.25	-	-	-	0.02	有	有
DC2	34.5*	0.85	0.016	0.031	0.22	-	-	-	0.02	無	無
DC3	32.4	-*	0.015	0.032	0.16	-	-	-	0.01	有	有
DC4	33.0	1.25*	0.018	0.022	0.28	-	-	-	0.02	無	有
DC5	31.2	0.13	-*	0.012	0.39	-	-	-	0.02	無	有
DC6	32.4	0.62	0.055*	0.015	0.21	-	-	-	0.02	有	有
DC7	32.7	0.55	0.017	-*	0.18	-	-	-	0.02	無	有
DC8	29.8	0.67	0.025	0.046*	0.38	-	-	-	0.01	有	有
DC9	31.1	0.45	0.016	0.019	0.04*	-	-	-	0.01	無	有
DC10	33.2	0.57	0.017	0.029	0.55*	-	-	-	0.02	有	有
DC11	30.2	0.44	0.012	0.011	0.18	-	-	-	0.07*	無	有
DU1	21.0	-	Co:0.6	0.2	8.4	3.8	-	-	0.07*	有	有
DU2	15.5	3.7	Co:0.5	0.5	16.1	5.7	-	-	有	有	有
DU3	28.7	2.6	Co:1.87	1.1	5.0	14.6	Cu:1.8	無	有	有	—

*印はこの発明の範囲から外れた値であることを示す。
C#は、不可避不純物として含まれるC量を示す。

表D 1～D 4に示された結果から、本発明N i 基合金板D 1～D 4 2は、固溶化材試験片も時効材試験片も、従来N i 基合金板D U 1およびD U 2に見られるような応力腐食割れの発生がなく、したがって耐応力腐食割れ性が優れていることが分かる。しかし、この発明から外れた成分組成を有する比較N i 基合金板D C 1～D C 1 1の固溶化材試験片および時効材試験片の少なくともいずれかに応力腐食割れが発生するか著しい全面腐食が発生するところから好ましくないことが分かる。

産業上の利用性

上述のように、この発明の態様AのN i 基合金は硫酸、磷酸、フッ酸を含む超臨界水環境下において耐食性に優れ、一層長期間の使用が可能となり、化学兵器等の無害化処分などの産業上優れた効果をもたらすものである。

なお、この態様AのN i 基合金は、上述の如く、硫酸、磷酸、フッ酸を含む超臨界水環境下で使用することが最も有効であるが、これに限定されるものではなく、塩酸、硝酸を含む超臨界水環境や塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム等塩化物塩を含む超臨界水環境、アンモニアを含む超臨界水環境でも使用可能であり、従って、宇宙関連廃棄物、原子力関連廃棄物、電子力関連廃棄物、一般産業廃棄物の処分用の超臨界水装置材料にも適用できる。

また、この態様AのN i 基合金を装置本体の反応プロセス容器として使用する際、外側をステンレス鋼等の強度用材料とし、内面にこの発明のN i 基合金をクラッドやライニングしてもよい。

また、この発明の態様BのN i 基合金は塩酸を含む超臨界水環境下において耐食性に優れ、一層長期間の使用が可能となり、P C Bまたはダイオキシンの無害化処分などの環境産業上優れた効果をもたらすものである。

なお、この態様BのN i 基合金は、上述の如く、塩酸を含む超臨界水環境下で使用することが最も有効であるが、これに限定されるものではなく、硫酸、磷酸、フッ酸、硝酸を含む超臨界水環境や塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム等塩化物塩を含む超臨界水環境、アンモニアを含む超臨界水環境でも使用可能であり、従って、宇宙関連廃棄物、原子力関連廃棄物、電子力関連廃棄物、

一般産業廃棄物の処分用の超臨界水装置材料にも適用できる。

また、この態様BのNi基合金を装置本体の反応プロセス容器として使用する際、外側をステンレス鋼等の強度用材料とし、内面にこの発明のNi基合金をクラッドやライニングしてもよい。

また、この発明の態様CのNi基合金は、硫酸およびリン酸、またはリン酸およびフッ酸を含む超臨界水環境下において耐応力腐食割れ性に優れているところから長期間の使用が可能となり、VXガスまたはGBガスの無害化処分などの環境産業上優れた効果をもたらすものである。

なお、この態様CのNi基合金は、上述の如く、硫酸、磷酸、フッ酸など塩素を含まない無機酸を含む超臨界水環境下で使用することが最も有効であるが、これに限定されるものではなく、塩酸、硝酸を含む超臨界水環境や塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム等塩化物塩を含む超臨界水環境、アンモニアを含む超臨界水環境でも使用可能であり、従って、宇宙関連廃棄物、原子力関連廃棄物、電子力関連廃棄物、一般産業廃棄物の処分用の超臨界水装置材料にも適用できる。

また、この態様CのNi基合金を装置本体の反応チャンバーとして使用する際、外側をステンレス鋼等の強度用材料とし、内面にこの発明のNi基合金をクラッドやライニングしてもよい。

また、この発明の態様DのNi基合金は塩酸を含む超臨界水環境下において耐応力腐食割れ性に優れているところから長期間の使用が可能となり、PCBまたはダイオキシンの無害化処分などの環境産業上優れた効果をもたらすものである。

なお、この態様DのNi基合金は、上述の如く、塩酸を含む超臨界水環境下で使用することが最も有効であるが、これに限定されるものではなく、硫酸、磷酸、フッ酸、硝酸を含む超臨界水環境や塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム等塩化物塩を含む超臨界水環境、アンモニアを含む超臨界水環境でも使用可能であり、従って、宇宙関連廃棄物、原子力関連廃棄物、電子力関連廃棄物、一般産業廃棄物の処分用の超臨界水装置材料にも適用できる。

また、この態様DのNi基合金を装置本体の反応チャンバーとして使用する際、

外側をステンレス鋼等の強度用材料とし、内面にこの発明のN i 基合金をクラッドやライニングしてもよい。

請求の範囲

1. 質量%で、Cr : 43超～50%、Mo : 0.1～2%、Mg : 0.001～0.05%、N : 0.001～0.04%、Mn : 0.05～0.5%を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有することを特徴とする無機酸含有超臨界水環境に対する耐食性に優れたNi基合金。
2. 質量%で、Cr : 43超～50%、Mo : 0.1～2%、Mg : 0.001～0.05%、N : 0.001～0.04%、Mn : 0.05～0.5%を含有し、さらに、Fe : 0.05～1.0%およびSi : 0.01～0.1%内の1種または2種を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有することを特徴とする無機酸含有超臨界水環境に対する耐食性に優れたNi基合金。
3. 請求項1または2に記載のNi基合金からなることを特徴とする超臨界水プロセス反応装置用部材。
4. 質量%で、Cr : 29～42%未満、Ta : 1超～3%、Mg : 0.001～0.05%、N : 0.001～0.04%、Mn : 0.05～0.5%を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有することを特徴とする無機酸含有超臨界水環境に対する耐食性に優れたNi基合金。
5. 質量%で、Cr : 29～42%未満、Ta : 1超～3%、Mg : 0.001～0.05%、N : 0.001～0.04%、Mn : 0.05～0.5%を含有し、さらにMo : 0.1～2%を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有することを特徴とする無機酸含有超臨界水環境に対する耐食性に優れたNi基合金。

6. 質量%で、Cr : 29～42%未満、Ta : 1超～3%、Mg : 0.001～0.05%、N : 0.001～0.04%、Mn : 0.05～0.5%を含有し、さらにFe : 0.05～1.0%およびSi : 0.01～0.1%の内の1種または2種を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有することを特徴とする無機酸含有超臨界水環境に対する耐食性に優れたNi基合金。

7. 質量%で、Cr : 29～42%未満、Ta : 1超～3%、Mg : 0.001～0.05%、N : 0.001～0.04%、Mn : 0.05～0.5%を含有し、さらにMo : 0.1～2%を含有し、さらにFe : 0.05～1.0%およびSi : 0.01～0.1%の内の1種または2種を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有することを特徴とする無機酸含有超臨界水環境に対する耐食性に優れたNi基合金。

8. 請求項4、5、6又は7に記載のNi基合金からなることを特徴とする超臨界水プロセス反応容器用部材。

9. 質量%で、Cr : 36超～42%未満、W : 0.01超～0.5%未満、Mg : 0.001～0.05%、N : 0.001～0.04%、Mn : 0.05～0.5%を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有することを特徴とする無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に優れたNi基合金。

10. 質量%で、Cr : 36超～42%未満、W : 0.01超～0.5%未満、Mg : 0.001～0.05%、N : 0.001～0.04%、Mn : 0.05～0.5%を含有し、さらに、Nb : 1.0超～6%を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有することを特徴とする無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食

割れ性に優れたNi基合金。

11. 質量%で、Cr:3.6超～4.2%未満、W:0.01超～0.5%未満、Mg:0.001～0.05%、N:0.001～0.04%、Mn:0.05～0.5%を含有し、さらに、Mo:0.01～0.5%未満およびHf:0.01～0.1%の内の1種または2種を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有することを特徴とする無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に優れたNi基合金。

12. 質量%で、Cr:3.6超～4.2%未満、W:0.01超～0.5%未満、Mg:0.001～0.05%、N:0.001～0.04%、Mn:0.05～0.5%を含有し、さらに、Fe:0.1～1.0%およびSi:0.01～0.1%の内の1種または2種を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有することを特徴とする無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に優れたNi基合金。

13. 質量%で、Cr:3.6超～4.2%未満、W:0.01超～0.5%未満、Mg:0.001～0.05%、N:0.001～0.04%、Mn:0.05～0.5%を含有し、さらに、Nb:1.0超～6%を含有し、さらに、Mo:0.01～0.5%未満およびHf:0.01～0.1%の内の1種または2種を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有することを特徴とする無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に優れたNi基合金。

14. 質量%で、Cr:3.6超～4.2%未満、W:0.01超～0.5%未満、Mg:0.001～0.05%、N:0.001～0.04%、Mn:0.05～0.5%を含有し、さらに、Nb:1.0超～6%を含有し、さらに、Fe:

0. 1～10%およびSi: 0. 01～0. 1%の内の1種または2種を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0. 05%以下に調整した組成を有することを特徴とする無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に優れたNi基合金。

15. 質量%で、Cr: 36超～42%未満、W: 0. 01超～0. 5%未満、Mg: 0. 001～0. 05%、N: 0. 001～0. 04%、Mn: 0. 05～0. 5%を含有し、さらに、Mo: 0. 01～0. 5%未満およびHf: 0. 01～0. 1%の内の1種または2種を含有し、さらに、Fe: 0. 1～10%およびSi: 0. 01～0. 1%の内の1種または2種を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0. 05%以下に調整した組成を有することを特徴とする無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に優れたNi基合金。

16. 質量%で、Cr: 36超～42%未満、W: 0. 01超～0. 5%未満、Mg: 0. 001～0. 05%、N: 0. 001～0. 04%、Mn: 0. 05～0. 5%を含有し、さらに、Nb: 1. 0超～6%を含有し、さらに、Mo: 0. 01～0. 5%未満およびHf: 0. 01～0. 1%の内の1種または2種を含有し、さらに、Fe: 0. 1～10%およびSi: 0. 01～0. 1%の内の1種または2種を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0. 05%以下に調整した組成を有することを特徴とする無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に優れたNi基合金。

17. 請求項9、10、11、12、13、14、15又は16に記載の組成を有するNi基合金からなることを特徴とする超臨界水プロセス反応装置用部材。

18. 質量%で、Cr: 28超～34%未満、W: 0. 1超～1. 0%未満、Mg: 0. 001～0. 05%、N: 0. 001～0. 04%、Mn: 0. 05～0. 5%を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物と

して含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有することを特徴とする無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に優れたNi基合金。

19. 質量%で、Cr：28超～34%未満、W：0.1超～1.0%未満、Mg：0.001～0.05%、N：0.001～0.04%、Mn：0.05～0.5%を含有し、

さらに、Nb：1.0超～6%を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有することを特徴とする無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に優れたNi基合金。

20. 質量%で、Cr：28超～34%未満、W：0.1超～1.0%未満、Mg：0.001～0.05%、N：0.001～0.04%、Mn：0.05～0.5%を含有し、

さらに、Mo：0.01～0.5%未満、Hf：0.01～0.1%の1種または2種を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有することを特徴とする無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に優れたNi基合金。

21. 質量%で、Cr：28超～34%未満、W：0.1超～1.0%未満、Mg：0.001～0.05%、N：0.001～0.04%、Mn：0.05～0.5%を含有し、

さらに、Fe：0.1～10%、Si：0.01～0.1%の1種または2種を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有することを特徴とする無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に優れたNi基合金。

22. 質量%で、Cr：28超～34%未満、W：0.1超～1.0%未満、Mg：0.001～0.05%、N：0.001～0.04%、Mn：0.05

～0.5%を含有し、

さらに、Nb：1.0超～6%を含有し、

さらに、Mo：0.01～0.5%未満、Hf：0.01～0.1%の1種または2種を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有することを特徴とする無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に優れたNi基合金。

23. 質量%で、Cr：28超～34%未満、W：0.1超～1.0%未満、Mg：0.001～0.05%、N：0.001～0.04%、Mn：0.05～0.5%を含有し、

さらに、Nb：1.0超～6%を含有し、

さらに、Fe：0.1～10%、Si：0.01～0.1%の1種または2種を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有することを特徴とする無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に優れたNi基合金。

24. 質量%で、Cr：28超～34%未満、W：0.1超～1.0%未満、Mg：0.001～0.05%、N：0.001～0.04%、Mn：0.05～0.5%を含有し、

さらに、Mo：0.01～0.5%未満、Hf：0.01～0.1%の1種または2種を含有し、

さらに、Fe：0.1～10%、Si：0.01～0.1%の1種または2種を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有することを特徴とする無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に優れたNi基合金。

25. 質量%で、Cr：28超～34%未満、W：0.1超～1.0%未満、Mg：0.001～0.05%、N：0.001～0.04%、Mn：0.05～0.5%を含有し、

さらに、Nb：1.0超～6%を含有し、

さらに、M o : 0. 0 1 ~ 0. 5 %未満、H f : 0. 0 1 ~ 0. 1 %の1種または2種を含有し、

さらに、F e : 0. 1 ~ 1 0 %、S i : 0. 0 1 ~ 0. 1 %の1種または2種を含有し、残部がN i および不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有することを特徴とする無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に優れたN i 基合金。

2 6. 請求項1 8、1 9、2 0、2 1、2 2、2 3、2 4又は2 5に記載のN i 基合金からなることを特徴とする超臨界水プロセス反応装置用部材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/00075

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.C1⁷ C22C19/05

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.C1⁷ C22C19/05

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-256087 A (Mitsubishi Materials Corp.), 30 September, 1997 (30.09.97), Claims; tables 1, 2, 3, 4 (Family: none)	1-26
A	JP 7-11366 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 13 January, 1995 (13.01.95), Claims; tables 1(1), 1(2) (Family: none)	1-26
A	JP 6-128671 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 10 May, 1994 (10.05.94), Claims; table 1(1), 1(2) (Family: none)	1-26

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

"A"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search
26 March, 2003 (26.03.03)

Date of mailing of the international search report
08 April, 2003 (08.04.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C17 C22C19/05

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C17 C22C19/05

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名・及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 9-256087 A (三菱マテリアル株式会社) 1997.09. 30, 特許請求の範囲, 表1, 表2, 表3, 表4 (ファミリーなし)	1-26
A	J P 7-11366 A (住友金属工業株式会社) 1995.01.13, 特許請求の範囲, 表1(1), 表1(2) (ファミリーなし)	1-26
A	J P 6-128671 A (住友金属工業株式会社) 1994.05.1 0, 特許請求の範囲, 表1(1), 表1(2) (ファミリーなし)	1-26

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 03. 03

国際調査報告の発送日

08.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

鈴木 納

4K 9154



電話番号 03-3581-1101 内線 3435